

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-181538
(P2001-181538A)

(43) 公開日 平成13年7月3日(2001.7.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	B 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		C 0 9 B 29/09	B 4 J 0 3 9
C 0 9 B 29/09		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平11-370209

(22) 出願日 平成11年12月27日(1999.12.27)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 立石 桂一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用インクおよびインクジェット記録方法

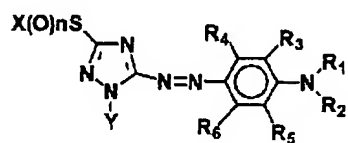
(57) 【要約】

【課題】 良好な色相を有し、堅牢性の高い画像を形成することができるインクジェット記録用インクを提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で表されるアゾ色素を含むことを特徴とするインクジェット記録用インクである。下記一般式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、X、およびYは、各々独立して種々の基を表すが、少なくとも1つは、イオン性親水性基を表すか、イオン性親水性基を置換基として有する。nは1または2を表し、好ましくは2を表す。

【化1】

一般式(1)

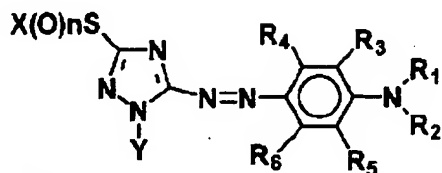


【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式（I）で表されるアゾ色素を含むことを特徴とするインクジェット記録用インク。

【化1】

一般式（I）



（前記一般式（I）中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホン基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、またはイオン性親水性基を表し、 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 、および R^2 と R^6 が各々結合して環を形成していてもよい。Xはアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシアルキル基、アリールオキシアルキル基、またはイオン性親水性基を表し、Yはアルキル基、アラルキル基、アリール基、またはイオン性親水性基を表す。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、X、およびYのうち少なくとも1つは、イオン性親水性基を表すか、イオン性親水性基を置換基として有する。nは1または2を表す。）

【請求項2】 一般式（I）中、nが2であることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項3】 イオン性親水性基がカルボキシル基またはスルホ基であることを特徴とする請求項1または2に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項4】 請求項1から3までのいずれかに記載のインクジェット記録用インクにエネルギーを供与して、前記インクの液滴を受像材料へ吐出させ、受像材料上に画像を記録することを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、インクジェット記

録用インク、およびそれを用いたインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能なこと、記録時の騒音が少ないこと、さらにカラー記録が容易であることから、急速に普及し、さらに発展しつつある。インクジェット記録方法には、ピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。また、インクジェット用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶解型）インクが用いられる。

【0003】 インクジェット用インクに用いられる色素に対しては、溶剤に対する溶解性が高いこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、さらには、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす色素を捜し求めることは、極めて難しい。特に、良好なマゼンタ色相あるいはシアン色相を有し、光堅牢性に優れた色素が強く望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 既にインクジェット用として様々な染料や顔料が提案され、実際に使用されている。しかし、未だに全ての要求を満足する色素は、発見されていないのが現状である。カラーインデックス（C. I.）番号が付与されているような、従来から良く知られている染料や顔料では、インクジェット用インクに要求される色相と堅牢性とを両立させることは難しい。特開平2-212566号公報には、色相と光堅牢性の両立を目的としたインクジェット用インクが開示されている。しかし、同公報で用いている色素は、色相の改善と光堅牢性が共に不十分である。同公報に記載の色素には、湿熱堅牢性にも問題がある。

【0005】 本発明は、前記諸問題を解決し、良好な色相を有し、光堅牢性の高い画像を形成することができるインクジェット記録用インクおよびインクジェット記録方法を提供することを目的とする。

【0006】

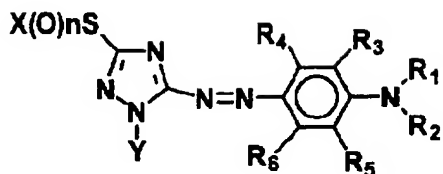
【課題を解決するための手段】 前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

<1> 下記一般式（I）で表されるアゾ色素を含むことを特徴とするインクジェット記録用インク。

【0007】

【化2】

一般式 (I)



【0008】前記一般式 (I) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、またはイオン性親水性基を表し、 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 、および R^5 と R^6 が各々結合して環を形成していてもよい。Xはアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシアルキル基、アリールオキシアルキル基、またはイオン性親水性基を表し、Yはアルキル基、アラルキル基、アリール基、またはイオン性親水性基を表す。ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、X、およびYのうち少なくとも1つは、イオン性親水性基を表すか、イオン性親水性基を置換基として有する。nは1または2を表す。

【0009】<2> 一般式 (I) 中、nが2であることを特徴とする<1>に記載のインクジェット記録用インク。

<3> イオン性親水性基がカルボキシル基またはスルホ基であることを特徴とする<1>または<2>に記載のインクジェット記録用インク。

<4> <1>から<3>までのいずれかに記載のインクジェット記録用インクにエネルギーを供与して、前記インクの液滴を受像材料へ吐出させ、受像材料上に画像を記録することを特徴とするインクジェット記録方法。

【0010】

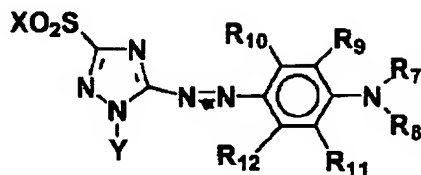
【発明の実施の形態】【インクジェット記録用インク】本発明のインクジェット記録用インクは前記一般式

(I) で表される化合物を含有する。前記一般式 (I) において、nは1または2を表す。中でも、nが2であるのが好ましい。即ち、前記一般式 (I) で表されるアゾ色素の中でも、下記一般式 (II) で表されるアゾ色素が好ましい。

【0011】

【化3】

一般式 (II)



【0012】前記一般式 (I) および前記一般式 (II) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、またはイオン性親水性基を表す。中でも、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基およびアルコキシカルボニル基が特に好ましい。

【0013】 $R^1 \sim R^{12}$ が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。 $R^1 \sim R^{12}$ が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。前記アルキル基は、炭素原子数が1乃至12のアルキル基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、 t -ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピルおよび4-スルホブチルが含まれる。

【0014】 $R^1 \sim R^{12}$ が表すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基および無置換のシクロアルキル基が含まれる。前記シクロアルキル基としては、炭素原子数が5乃至12のシクロアルキル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記シクロアルキル基の例には、シクロヘキシル基が含まれる。 $R^1 \sim R^{12}$ が表すアラルキル基としては、

10

20

30

40

50

置換基を有するアラルキル基および無置換のアラルキル基が含まれる。前記アラルキル基としては、炭素原子数が7乃至12のアラルキル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アラルキル基の例には、ベンジル基、および2-フェネチル基が含まれる。

【0015】 $R^1 \sim R^{12}$ が表すアリール基には、置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれる。前記アリール基としては、炭素原子数が7乃至12のアリール基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリール基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニルおよびm-（3-スルホプロピルアミノ）フェニルが含まれる。 $R^1 \sim R^{12}$ が表すヘテロ環基には、置換基を有するヘテロ環基および無置換のヘテロ環基が含まれる。前記ヘテロ環基としては、5員または6員環のヘテロ環基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記ヘテロ環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基および2-フリル基が含まれる。

【0016】 $R^1 \sim R^{12}$ が表すアルキルアミノ基には、置換基を有するアルキルアミノ基および無置換のアルキルアミノ基が含まれる。前記アルキルアミノ基としては、炭素原子数1乃至6のアルキルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびジエチルアミノ基が含まれる。 $R^1 \sim R^{12}$ が表すアルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。前記アルコキシ基としては、炭素原子数が1乃至12のアルコキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基および3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

【0017】 $R^1 \sim R^{12}$ が表すアリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。前記アリールオキシ基としては、炭素原子数が6乃至12のアリールオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基およびo-メトキシフェノキシ基が含まれる。 $R^1 \sim R^{12}$ が表すアミド基には、置換基を有するアミド基および無置換のアミド基が含まれる。前記アミド基としては、炭素原子数が2乃至12のアミド基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アミド基の例には、アセトアミド基、プロピオンアミド基、ベンズアミド基および3、5-ジスルホベンズアミド基が含まれ

る。

【0018】 $R^1 \sim R^{12}$ が表すアリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基および無置換のアリールアミノ基が含まれる。前記アリールアミノ基としては、炭素原子数が6乃至12のアリールアミノ基が好ましい。前記置換基の例としては、ハロゲン原子、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールアミノ基の例としては、アニリノ基および2-クロロアニリノ基が含まれる。 $R^1 \sim R^{12}$ が表すウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が1乃至12のウレイド基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。前記ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3、3-ジメチルウレイド基および3-フェニルウレイド基が含まれる。

【0019】 $R^1 \sim R^{12}$ が表すスルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基および無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイルアミノ基の例には、N、N-ジプロピルスルファモイルアミノが含まれる。 $R^1 \sim R^{12}$ が表すアルキルチオ基には置換基を有するアルキルチオ基および無置換のアルキルチオ基が含まれる。前記アルキルチオ基としては、炭素原子数が1乃至12のアルキルチオ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルチオ基の例には、メチルチオ基およびエチルチオ基が含まれる。

【0020】 $R^1 \sim R^{12}$ が表すアリールチオ基には、置換基を有するアリールチオ基および無置換のアリールチオ基が含まれる。前記アリールチオ基としては、炭素原子数が6乃至12のアリールチオ基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールチオ基の例には、フェニルチオ基およびp-トリルチオ基が含まれる。 $R^1 \sim R^{12}$ が表すアルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2乃至12のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0021】 $R^1 \sim R^{12}$ が表すスルホンアミド基には、置換基を有するスルホンアミド基および無置換のスルホンアミド基が含まれる。前記スルホンアミド基としては、炭素原子数が1乃至12のスルホンアミド基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、および3-カルボキシベンゼンスルホンアミドが含まれる。 $R^1 \sim R^{12}$ が表す

カルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

【0022】 $R^1 \sim R^{12}$ が表すスルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジー（2-ヒドロキシエチル）スルファモイル基が含まれる。 $R^1 \sim R^{12}$ が表すスルホニル基としては、メタンスルホニル基およびフェニルスルホニル基が含まれる。 $R^1 \sim R^{12}$ が表すアルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2乃至12のアルコキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

【0023】 $R^1 \sim R^{12}$ が表すヘテロ環オキシ基には、置換基を有するヘテロ環オキシ基および無置換のヘテロ環オキシ基が含まれる。前記ヘテロ環オキシ基としては、5員または6員環のヘテロ環を有するヘテロ環オキシ基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシル基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記ヘテロ環オキシ基の例には、2-テトラヒドロピラニルオキシ基が含まれる。 $R^1 \sim R^{12}$ が表すアゾ基には、置換基を有するアゾ基および無置換のアゾ基が含まれる。前記アゾ基の例には、p-ニトロフェニルアゾ基が含まれる。

【0024】 $R^1 \sim R^{12}$ が表すアシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基および無置換のアシルオキシ基が含まれる。前記アシルオキシ基としては、炭素原子数1乃至12のアシルオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルオキシ基の例には、アセトキシ基およびベンゾイルオキシ基が含まれる。 $R^1 \sim R^{12}$ が表すカルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基および無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

【0025】 $R^1 \sim R^{12}$ が表すシリルオキシ基には、置換基を有するシリルオキシ基および無置換のシリルオキシ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ基が含まれる。 $R^1 \sim R^{12}$ が表すアリールオキシカルボニル基には、置換基を有するアリールオキシカルボニル基および無置換のアリールオキシカルボニル基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基として

は、炭素原子数が7乃至12アリールオキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0026】 $R^1 \sim R^{12}$ が表すアリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基および無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が7乃至12のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。 $R^1 \sim R^{12}$ が表すイミド基には、置換基を有するイミド基および無置換のイミド基が含まれる。前記イミド基の例には、N-フタルイミド基およびN-スクシンイミド基が含まれる。

【0027】 $R^1 \sim R^{12}$ が表すヘテロ環チオ基には、置換基を有するヘテロ環チオ基および無置換のヘテロ環チオ基が含まれる。前記ヘテロ環チオ基としては、5員または6員環のヘテロ環を有することが好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記ヘテロ環チオ基の例には、2-ピリジルチオ基が含まれる。 $R^1 \sim R^{12}$ が表すスルフィニル基には、置換基を有するスルフィニル基および無置換のスルフィニル基が含まれる。前記スルフィニル基の例には、フェニルスルフィニルが含まれる。 $R^1 \sim R^{12}$ が表すホスホリル基には、置換基を有するホスホリル基および無置換のホスホリル基が含まれる。前記ホスホリル基の例には、フェノキシホスホリル基およびフェニルホスホリル基が含まれる。

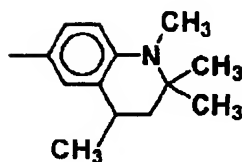
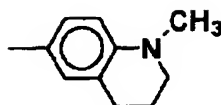
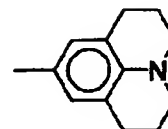
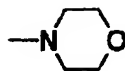
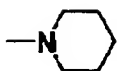
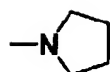
【0028】 $R^1 \sim R^{12}$ が表すアシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。前記アシル基としては、炭素原子数が1乃至12のアシル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシル基の例には、アセチル基およびベンゾイル基が含まれる。

【0029】 $R^1 \sim R^{12}$ が表すイオン性親水性基には、カルボキシル基、スルホ基、および4級アンモニウム基が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基およびスルホ基が好ましく、特にスルホ基が好ましい。カルボキシル基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン（例、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機カチオン（例、テトラメチルグアニジウムイオン）が含まれる。

【0030】前記一般式(I)および前記一般式(II)において、 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 、 R^9 と R^{10} 、 R^{11} と R^{12} の各々は、環を形成してもよい。環を形成する場合の好ましい例を以下に示す。

【0031】

【化4】



【0032】前記一般式 (I) および前記一般式 (II) において、Xはアルキル基、シクロアルキル基、アラ
ルキル基、アリール基、アルコキシアルキル基、アリー
ルオキシアルキル基、またはイオン性親水性基を表す。X
が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基およ
び無置換のアルキル基が含まれる。前記アルキル基とし
ては、炭素原子数が1乃至12のアルキル基が好まし
い。前記置換基の例には、ヒドロキシル基、アルコキシ
基、シアノ基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基
が含まれる。前記アルキル基の例には、メチル基、エチ
ル基、ブチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、ヒド
ロキシエチル基、メトキシエチル基、シアノエチル基、
トリフルオロメチル基、3-スルホプロピル基および4
-スルホブチル基が含まれる。

【0033】Xが表すシクロアルキル基には、置換基を
有するシクロアルキル基および無置換のシクロアルキ
ル基が含まれる。前記シクロアルキル基としては、炭素
原子数が5乃至12のシクロアルキル基が好ましい。前記
置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記シ
クロアルキル基の例には、シクロヘキシルが含まれる。
Xが表すアラルキル基には、置換基を有するアラルキ
ル基および無置換のアラルキル基が含まれる。前記アラ
ルキル基としては、炭素原子数が7乃至12のアラルキ
ル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性
基が含まれる。前記アラルキル基の例には、ベンジル基
および2-フェネチル基が含まれる。

【0034】Xが表すアリール基には、置換基を有する
アリール基および無置換のアリール基が含まれる。前記
アリール基としては、炭素原子数が7乃至12のアリー
ル基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、ア
ルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、および
イオン性親水性基が含まれる。前記アリール基の例に
は、フェニル基、*p*-トリル基、*p*-メトキシフェニル
基、*o*-クロロフェニル基および*m*-(3-スルホプロ
ピルアミノ)フェニル基が含まれる。Xが表すアルコキ
シアルキル基には、置換基を有するアルコキシアルキ
ル基および無置換のアルコキシアルキル基が含まれる。前
記アルコキシアルキル基の例には、2-メトキシエチル

基、2-エトキシエチル基、直鎖状あるいは分岐鎖状の
2-プロポキシエチル基および2-ブトキシエチル基、
および3-メトキシブチル基が含まれる。

【0035】Xが表すアリールオキシアルキル基には、
置換基を有するアリールオキシアルキル基および無置換
のアリールオキシアルキル基が含まれる。前記アリー
ルオキシアルキル基の例には、2-フェノキシエチル基が
含まれる。Xが表すイオン性親水性基には、カルボキシ
ル基、スルホ基、および4級アンモニウム基が含まれ
る。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基お
よびスルホ基が好ましく、特にスルホ基が好ましい。カ
ルボキシル基およびスルホ基は塩の状態であってもよ
く、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イ
オン (例、ナトリウムイオン、カリウムイオン) および有
機カチオン (例、テトラメチルグアニジウムイオン) が
含まれる。

【0036】前記一般式 (I) および前記一般式 (II)
において、Yはアルキル基、アラルキル基、アリー
ル基、またはイオン性親水性基を表す。Yが表すアルキ
ル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアル
キル基が含まれる。前記アルキル基としては、炭素原子
数が1乃至12のアルキル基が好ましい。前記置換基の
例には、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、ハ
ロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。前記
アルキル基の例には、メチル基、エチル基、ブチル基、
イソプロピル基、*t*-ブチル基、ヒドロキシエチル基、
メトキシエチル基、シアノエチル基、トリフルオロメ
チル基、3-スルホプロピル基および4-スルホブチル基
が含まれる。

【0037】Yが表すアラルキル基には、置換基を有
するアラルキル基および無置換のアラルキル基が含ま
れる。前記アラルキル基としては、炭素原子数が7乃至
12のアラルキル基が好ましい。前記置換基の例には、イ
オン性親水性基が含まれる。前記アラルキル基の例に
は、ベンジル基および2-フェネチル基が含まれる。Y
が表すアリール基には、置換基を有するアリール基およ
び無置換のアリール基が含まれる。前記アリール基とし
ては、炭素原子数が7乃至12のアリール基が好まし

い。前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリール基の例には、フェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基、o-クロロフェニル基およびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニル基が含まれる。

【0038】Yが表すイオン性親水性基には、カルボキシル基、スルホ基、および4級アンモニウム基が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基およびスルホ基が好ましく、特にスルホ基が好ましい。カルボキシル基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン（例、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機カチオン（例、テトラメチルグアニジウムイオン）が含まれる。

【0039】ただし、前記一般式(I)においては、 $R^1 \sim R^6$ 、X、およびYのうち少なくとも1つ、前記一般式(II)においては、 $R^7 \sim R^{12}$ 、X、およびYのうち少なくとも1つがイオン性親水性基を表すか、イオン性

親水性基を置換基として有する。前記一般式(I)および前記一般式(II)で表されるアゾ色素は、分子内に少なくとも1つのイオン性親水性基を有しているため、水性媒体中に対する溶解性または分散性が良好となる。 $R^1 \sim R^{12}$ 、X、およびYの置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基および4級アンモニウムが含まれる。中でも、スルホ基およびカルボキシル基が好ましく、スルホ基が特に好ましい。カルボキシル基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン（例、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機カチオン（例、テトラメチルグアニジウムイオン）が含まれる。

【0040】前記一般式(I)、前記一般式(II)で表されるアゾ色素の具体例（例示化合物101～122）を以下に示すが、本発明に用いられるアゾ色素は、下記の例に限定されるものではない。

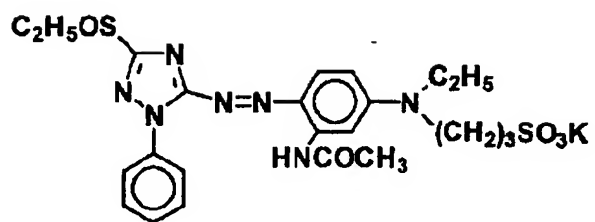
【0041】

【化5】

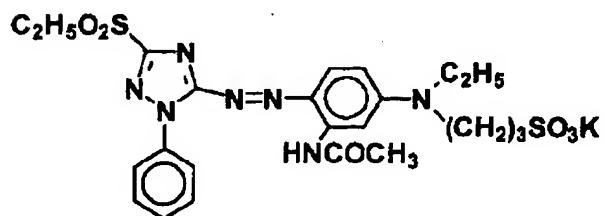
13

14

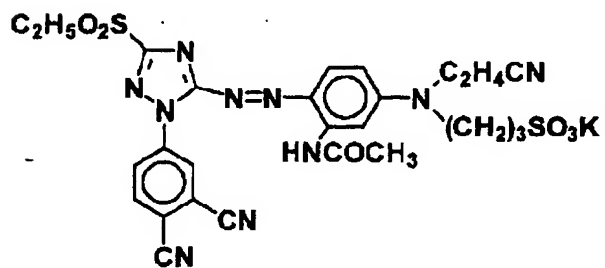
(101)



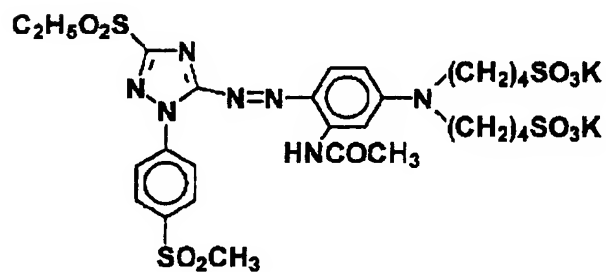
(102)



(103)



(104)



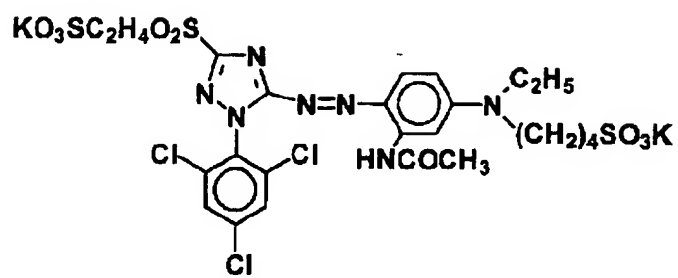
[0042]

【化6】

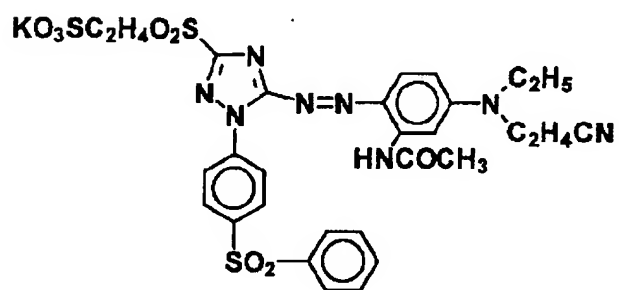
15

16

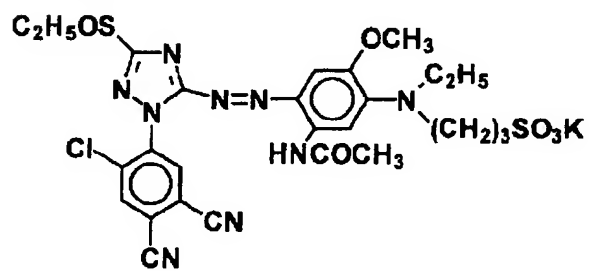
(105)



(106)



(107)

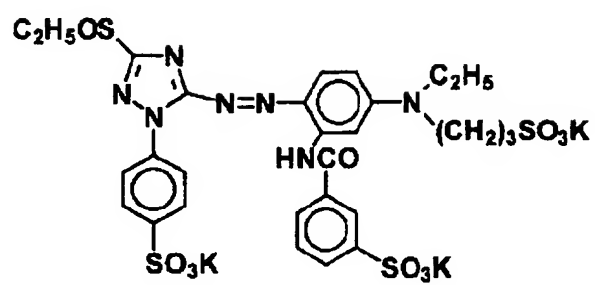


【0043】

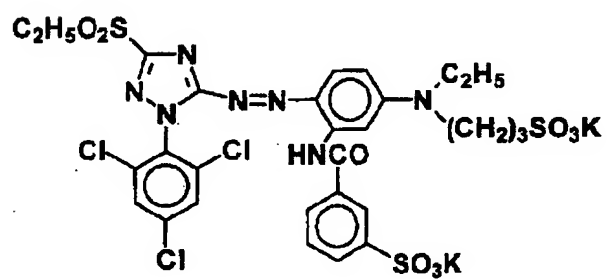
【化7】

17
(108)

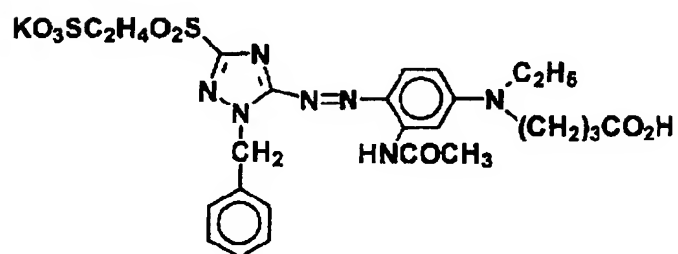
18



(109)



(110)



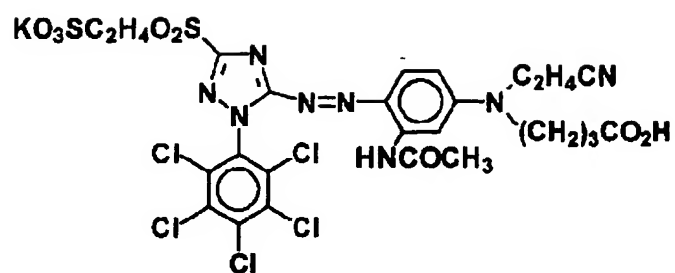
[0044]

[化8]

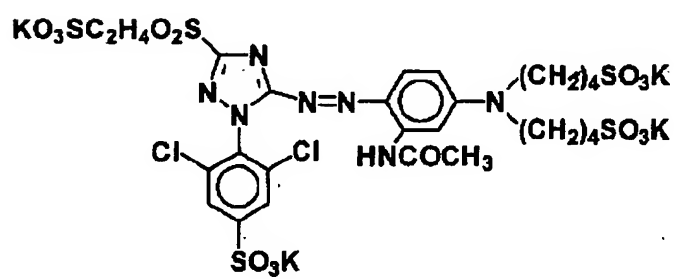
19

20

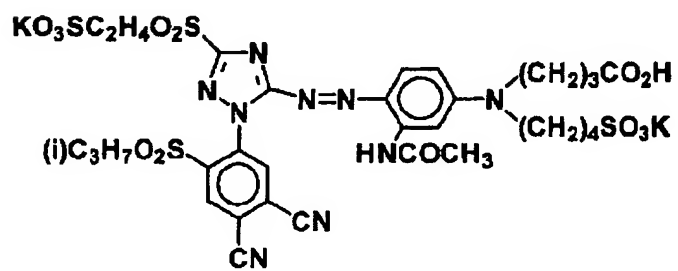
(111)



(112)



(113)

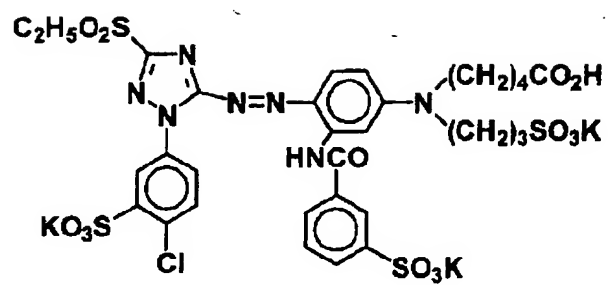


[0045]

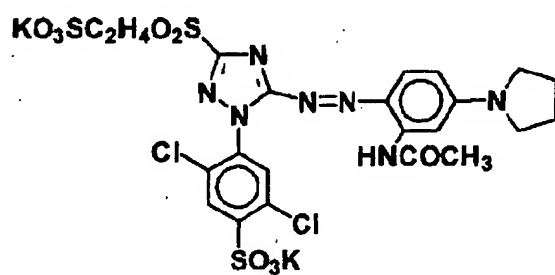
[化9]

22

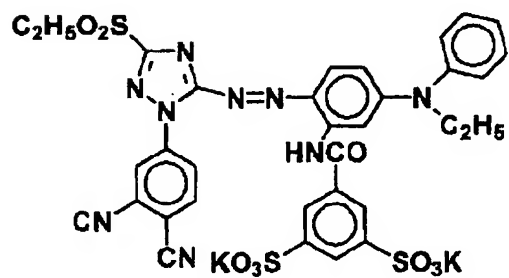
22



(1 1 5)



(1 1 6)

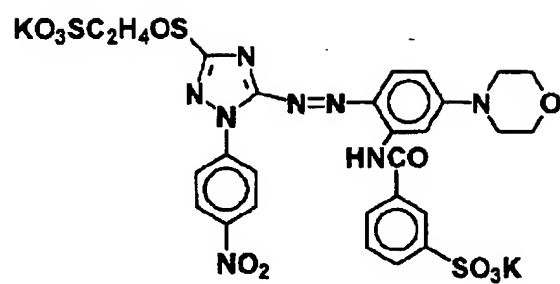


【 0 0 4 6 】

【化 1 0】

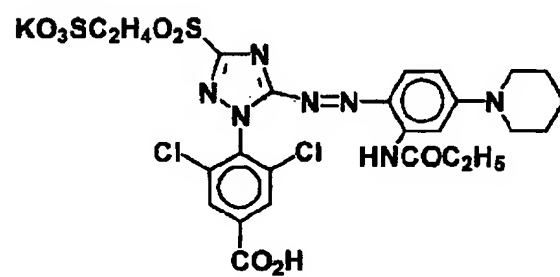
23

(117)

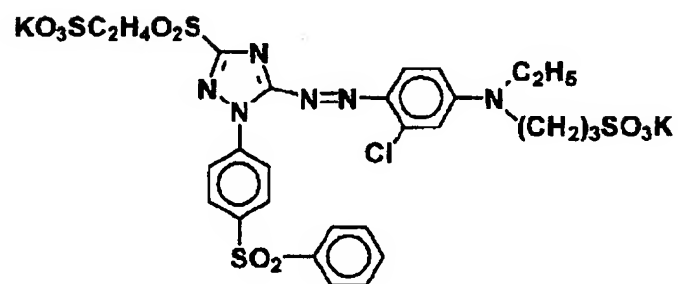


24

(118)



(119)



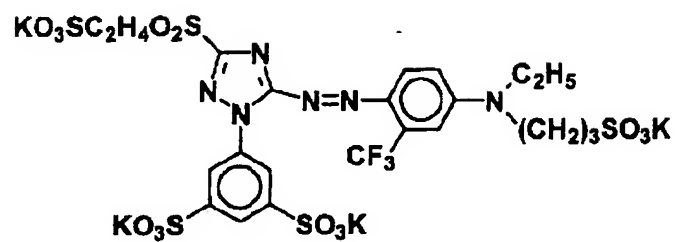
[0047]

【化11】

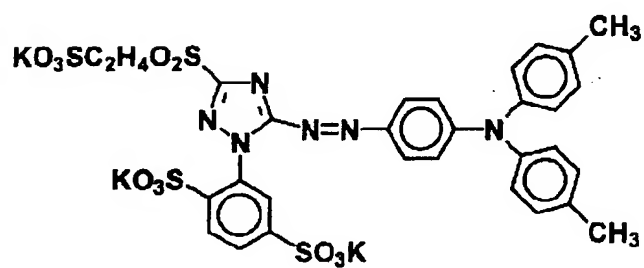
25

26

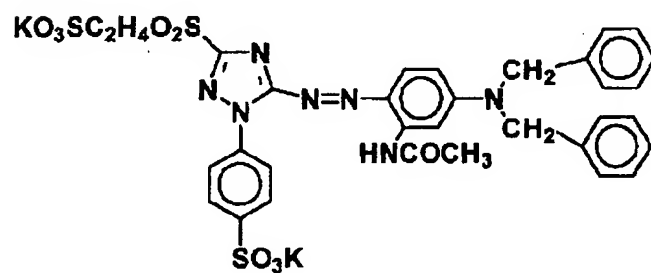
(120)



(121)



(122)



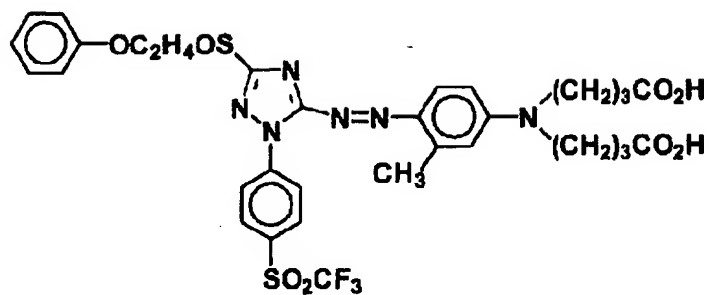
[0048]

[化12]

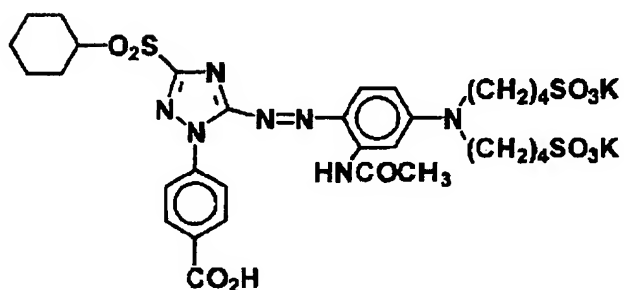
27

28

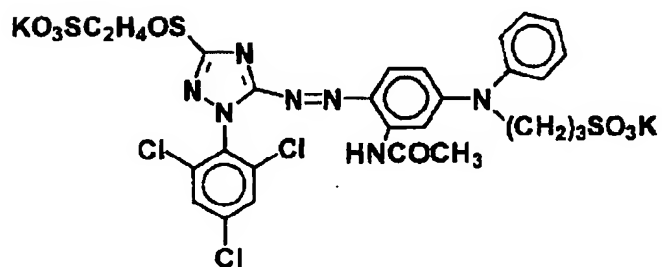
(123)



(124)



(125)



【0049】前記一般式 (I) および (II) で表されるアゾ色素は、下記一般式 (III) で表されるアニリン誘導体と、下記式 (IV) で表されるヘテロ環アミン (5-アミノ-1, 3, 4-トリアゾール) とのジアゾカップリング反応により合成することができる。あるいは、下記一般式 (III) で表されるアニリン誘導体と、下記一般式 (V) で表されるヘテロ環アミン (5-アミノ-

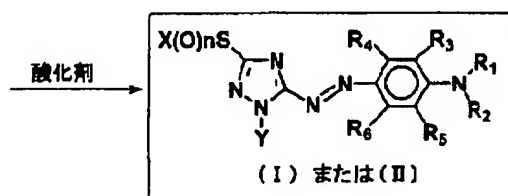
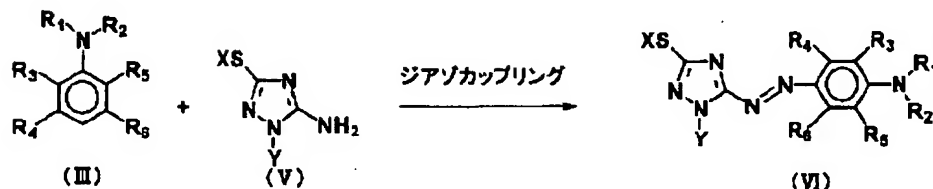
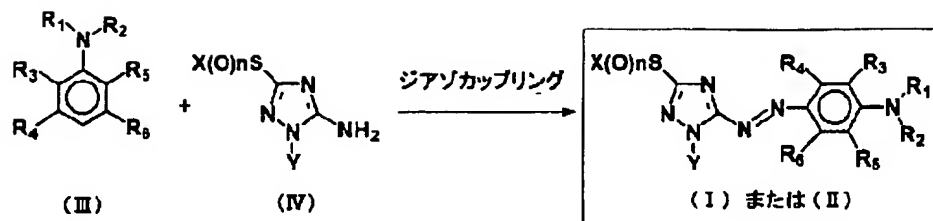
1, 2, 4-トリアゾール) とのジアゾカップリング反応により得られた下記一般式 (VI) で示されるアゾ色素を、例えば濃硫酸中で、過酸化水素などのような酸化剤で酸化することにより合成することができる。

【0050】

40 【化13】

29

30



【0051】本発明のインクジェット記録用インクは、水性媒体中に前記アゾ色素を溶解および／または分散させることによって作製することができる。前記色素を水性媒体中に分散させる場合は、分散機（例、ボールミル、サンドミル、アトライター、ローミル、アジテーターミル、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、ジェットミル、オングミル）を用い、前記色素を微粒子の状態で分散させるのが好ましい。適当な有機溶媒に前記色素を溶解してから、

【0052】本発明のインクジェット記録用インクは、前記一般式（I）で表されるアゾ色素を水性媒体に分散および／または溶解することによって調製できる。前記水性媒体は、水を主成分とし、所望により、水混和性有機溶剤を添加した混合物を用いることができる。前記水混和性有機溶剤の例には、アルコール（例、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール）、多価アルコール類（例、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレン

グリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール）、グリコール誘導体（例、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、

【0053】エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル）、アミン（例、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ポリエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン）およびその他の極性溶媒（例、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1、3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン）が含まれる。尚、前記水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

【0054】本発明のインクジェット記録用インク100重量部中、前記アゾ色素を0.2重量部以上10重量部以下含有するのが好ましい。また、本発明のインクジェット用インクには、前記アゾ色素とともに、他の色素を併用してもよい。2種類以上の色素を併用する場合は、色素の含有量の合計が前記範囲となっているのが好ましい。

【0055】本発明のインクジェット記録用インクは、粘度が40cP以下であるのが好ましい。また、その表面張力は20dyn/cm以上100dyn/cm以下であるのが好ましい。粘度および表面張力は、種々の添加剤、例えば、粘度調整剤、表面張力調整剤、比抵抗調整剤、皮膜調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、褪色防止剤、防霉剤、防錆剤、分散剤および界面活性剤を添加することによって、調整できる。

【0056】本発明のインクジェット記録用インクは、単色の画像形成のみならず、フルカラーの画像形成に用いることができる。フルカラー画像を形成するために、マゼンタ色調インク、シアン色調インク、およびイエロー色調インクを用いることができ、また、色調を整えるために、さらにブラック色調インクを用いてもよい。

【0057】[インクジェット記録方法] 本発明のインクジェット記録方法は、前記インクジェット記録用インクにエネルギーを供与して、前記インクの液滴を受像材料へ吐出させ、受像材料上に画像を記録することを特徴とするインクジェット記録方法である。前記受像材料としては、普通紙、コート紙、プラスチックフィルム等が挙げられる。受像材料としてコート紙を用いると、画質、画像保存耐久性が向上するので好ましい。

【0058】前記受像材料としては、ポリマー媒染剤を含有する記録紙を用いることが望ましい。ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0059】本発明のインクジェット記録方法において、前記受像材料として、無機顔料を含有する受像材料

を用いることができる。無機顔料の例には、シリカ顔料、アルミナ顔料、二酸化チタン顔料、酸化亜鉛顔料、酸化ジルコニウム顔料、雲母状酸化鉄、鉛白、酸化鉛顔料、酸化コバルト顔料、ストロンチウムクロメート、モリブデン系顔料、スメクタイト、酸化マグネシウム顔料、酸化カルシウム顔料、炭酸カルシウム顔料およびムライトが含まれる。二種類以上の無機顔料を併用してもよい。

【0060】本発明のインクジェット記録方法において、前記受像材料として、親水性バインダーを含む親水性層をインク受容層として有することが好ましい。親水性バインダーとしては、高吸水性ポリマーを用いることが好ましい。親水性バインダーの例には、ゼラチン、ゼラチン誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール誘導体、ポリアルキレンオキサイドおよびポリアルキレンオキサイド誘導体が含まれる。親水性バインダーについては、特開平1-161236号公報の215~222頁に記載がある。前記インク受容層には、硬膜剤を添加して硬化させることが好ましい。硬膜剤としては、特開平1-161236号公報の222頁に記載されている材料を用いることができる。

【0061】本発明のインクジェット記録方法において、前記受像材料はマット剤を含有しているのが好ましい。前記マット剤については、特開平1-161236号公報の263~264頁に記載がある。インクジェット記録方法の受像材料の構成層には、界面活性剤を添加しても良い。界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）および固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8~17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

【0062】本発明のインクジェット記録方法において、受像材料の構成層（バック層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバック層に添加しても、カールを防止できる。前記受像材料の

構成層に、退色防止剤を添加してもよい。退色防止剤には、酸化防止剤、紫外線吸収剤および金属錯体が含まれる。退色防止剤については、特開平1-161236号公報の225~247頁に記載がある。前記受像材料には、蛍光増白剤を添加してもよい。蛍光増白剤をインクに添加して、外部から受像材料に供給することもできる。

【0063】前記受像材料が、支持体とインク受容層を含む場合、前記支持体としては、両面をポリオレフィン（例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテンおよびそれらのコポリマー）でラミネートした紙およびプラスチックフィルムが特に好ましく用いられる。ポリオレフィンポリオレフィン中に、白色顔料（例、酸化チタン、酸化亜鉛）または色味付け染料（例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジム）を添加することが好ましい。

【0064】本発明のインクジェット記録方法は、連続方式およびオンデマンド方式のいずれであってもよい。*

インク液Aの成分

アゾ色素（例示化合物101）	4重量部
ジエチレングリコール	9重量部
テトラエチレングリコールモノブチルエーテル	9重量部
グリセリン	7重量部
ジエタノールアミン	1重量部
水	70重量部

【0067】アゾ色素を、下記表1に示すように変更した以外は、インク液Aの調製と同様にして、インク液B~Gを作製した。

【0068】（画像記録および評価）インク液A~Gを用いて、インクジェットプリンター（PM-700C、セイコーエプソン（株）製）で、フォト光沢紙（富士写真フイルム（株）製インクジェットペーパー、スーパーフォトグレード）に画像を記録した。得られた画像について、色相と光堅牢性を評価した。色相については、目視にて良好および不良の2段階で評価した。評価結果を下記表1に示す。下記表1中、○は色相が良好であったことを示し、×は色相が不良であったことを示す。光堅牢性については、記録した直後の画像濃度Ciを測定した後、ウェザーメーター（アトラスC.165）を用いて、画像にキセノン光（8万5千ルクス）を3日間照射した後、再び画像濃度Cfを測定し、キセノン光照射前後の画像濃度の差から色素残存率（ $\{(Ci - Cf) / Ci\} \times 100\%$ ）を算出し、評価した。画像濃度は反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定した。色素残存率は、反射濃度が1、1.5、および2、

*また、インクへのエネルギー供与の方式についても特に制限はなく、バブルジェット方式、サーマルジェット方式、および超音波を用いた方式のいずれであってもよい。

【0065】インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。本発明は、プリント速度が速く、濃度が低いインクを多量に噴射し、写真に近い画像を形成するインクジェット記録方式において、特に効果がある。

【0066】

【実施例】〔実施例1〕

（水性インクの調製）下記の成分を30~40℃で加熱しながら1時間攪拌した後、平均孔径0.8μ、直径47mmのマイクロフィルターを用いて加圧濾過して、インク液Aを調製した。

0の3点で測定した。評価結果を下記表1に示す。下記表1中、いずれの濃度においても色素残存率が80%以上の場合を○、2点が80%未満の場合を△、すべての濃度で80%未満の場合を×として示した。

【0069】

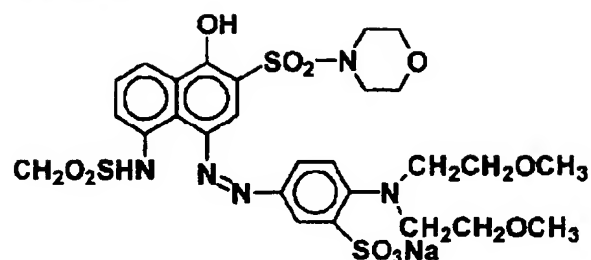
【表1】

インク液	色素	色相(評価)	光堅牢性
A	例示化合物(101)	マゼンタ(○)	○
B	例示化合物(102)	マゼンタ(○)	○
C	例示化合物(105)	マゼンタ(○)	○
D	例示化合物(115)	マゼンタ(○)	○
E	比較色素A	マゼンタ(×)	△
F	比較色素B	マゼンタ(×)	×
G	比較色素C	マゼンタ(×)	△

【0070】

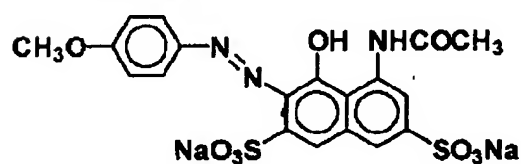
【化14】

(比較色素A)

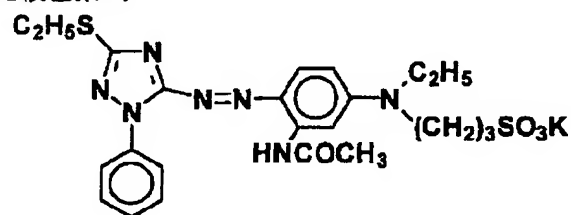


(特開平9-118849公報記載の色素番号2)

(比較色素B)



(比較色素C)



【0071】表1に示すように、インク液A～Dから得られたマゼンタ画像は、インク液E～Gから得られたマゼンタ画像よりも鮮明であった。また、インク液A～Dを用いて得られた画像は、光堅牢性が優れていた。

【0072】さらに、インク液A～Dを用いて、インクジェットプリンター（PM-700C、セイコーエプソン（株）製）により、スーパーファイン専用光沢紙（MJAS3P、セイコーエプソン（株）製）に画像を記

録した。得られた画像の色相と光堅牢性を評価したところ、いずれも表1と同様の結果が得られた。

【0073】

【発明の効果】本発明によれば、良好な色相を有し、光堅牢性の高い画像を形成することができるインクジェット記録用インクおよびインクジェット記録方法を提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 FC02

2H086 BA02 BA55

4J039 BA29 BC05 BC12 BC19 BC20

BC29 BC33 BC36 BC37 BC40

BC41 BC44 BC47 BC50 BC52

BC53 BC54 BC55 BC56 BC57

BC65 BC68 BE01 BE02 EA35

GA24